УДК 546.77:546.78:546.25

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ ДЕКАМОЛИБДО-, ДЕКАВОЛЬФРАМОГЕРМАНАТОВ СОСТАВА $XZ_{10}O_{36}^{n-}$, ГДЕ X – Ge, Z – Mo,W

Е.Б. Чернов, Е.Е. Чернова*, В.М. Плотников**, И.В. Сидоренкова

Томский государственный университет
*Томский политехнический университет
**Сибирский медицинский государственный университет
E-mail: cee@tomsk.net

Проведен синтез и химический анализ гетерополисоединений декамолибдогерманата и декавольфрамогерманата натрия. Исследованы их свойства методами ИК-, УФ-спектроскопии, вискозиметрии, дериватографии, кинетического и люминесцентного анализов. Методом молекулярной механики рассчитана структура полученных соединений. Показана возможность использования декамолибдогерманата в качестве люминофора, а также при разработке новых противоопухолевых препаратов.

Изополисоединения (ИПС) и гетерополисоединения (ГПС) относятся к обширному классу соединений, называемых металл-кислородными кластерами [1]. ИПС представляют собой сложные оксометаллатные полимерные структуры с одним металлом (W, Mo, Ta, Nb и V), а ГПС – с несколькими элементами, включая вышеперечисленные металлы и гетероатомы, которые могут быть как металлами, так и неметаллами [2, 3]. Эти соединения применяются в таких областях, как катализ, аналитическая химия, медицина, электроника, лакокрасочная промышленность и др. [3].

Известно несколько типов структур ГПС. Наибольшее внимание в литературе уделяется ГПС со структурой Кеггина [1–4], в которых гетероатом имеет координационное число (к.ч.), равное 4, и окружен четырьмя атомами кислорода (тетраэдрическое окружение). ГПС, в которых гетероатом (к.ч. 8) окружен 8 атомами кислорода (квадратная антипризма) [5], описаны и изучены только для лантаноидов и актиноидов [6–8], германий также может иметь к.ч. 8 в кислородных соединениях и образовывать подобные соединения [9]. Декавольфрамо- и декамолибдометаллаты с другими гетероатомами недостаточно исследованы [10]. Целью данной работы было получение ГПС декамолибдо $(GeMo_{10})^-$, декавольфрамогерманатов (GeW_{10}) и исследование их физико-химических свойств.

Экспериментальная часть

ГПС получали сливанием водных растворов $Na_2WO_4{\cdot}2H_2O$, $Na_2MoO_4{\cdot}2H_2O$ и GeO_2 (водорастворимый) при тщательном перемешивании. Растворы готовили на дистиллированной воде из реактивов марки "х.ч." при 293 K. Перед сливанием растворы вольфрамата и молибдата нейтрализовали разбавленным раствором хлороводородной кислоты, поскольку степень полимеризации вольфраматных и молибдатных ионов зависит от pH среды. Первым этапом образования изополианионов является протонирование иона MeO_4^{2-}, где Me – W, Mo [4].

Для синтеза ГПС необходимо образование гексаионов $Me_6O_{19}^{2-}$, которые образуются по реакции [11]:

$$6MeO_4^{2-}+10H^+=Me_6O_{19}^{2-}+5H_2O$$

Порог образования гексамолибдатов – pH=5,0...6,5, а гексавольфраматов – pH=6,0...8,0. Именно до этих значений pH необходимо нейтрализовать растворы, чтобы при сливании с GeO_2 образовались соответствующие ГПС:

$$GeO_2+2Me_6O_{19}^{2-}+[(x+y)/2+1]H_2O= =[H_xGeMe_{10}O_{36}]^{y-}+2HMeO_4^-$$

После синтеза выделяли кристаллы полученного ГПС, отмывали от остатков NaCl дистиллированной водой, осадки высушивали на воздухе. Синтезированные соединения анализировали на содержание Mo, W, Ge и H_2O. Полученные вещества взвешивали на аналитических весах ВЛП-200, высушивали в сушильном шкафу при температуре 110 °C, еще раз взвешивали, по разности масс определяли количество кристаллизационной воды. Затем образцы прокаливали при температуре 700...800 °C в муфельной печи до постоянной массы, и по разности масс до и после прокаливания определяли количество внутрисферной воды. Полученный остаток растворяли в 7 % растворе NaOH. Раствор выпаривали до сухого остатка, который обрабатывали избытком 8 M раствора HCl и экстрагировали германий четыреххлористым углеродом для отделения его от соединений молибдена и вольфрама. Затем экстракт подвергали гидролизу до выделения осадка GeO_2, который высушивали и взвешивали. Оставшуюся смесь с осадком после экстракции обрабатывали 7 % раствором NaOH до растворения осадка. Полученный вольфрамат или молибдат натрия осаждали ацетатом свинца в присутствии ацетатного буферного раствора. Полученные осадки $PbMeO_4$ высушивали и взвешивали [11].

Основность гетерополианиона определяли методом изомолярных серий. Получали осадки декамолибдо-, декавольфрамогерманата самария при сливании растворов натриевых солей ГПС с раствором хлорида самария в различных мольных соотношениях, причем общая сумма молей ионов самария и ионов ГПС оставалась неизменной. Количество полученных осадков измеряли после отстаивания в течение недели. Растворимость ГПС в различных растворителях определяли гравиметрическим методом. Термические свойства ГПС определяли с помощью дериватографа Q-1500. Были за-

писаны спектры растворов ГПС в УФ-области (220...340 нм) с использованием спектрофотометра СФ-46, в ИК-области (400...1000 $см^{-1}$) – спектрофотометра Specord-M80. Вязкость полученных растворов ГПС измеряли с помощью стеклянного капиллярного вискозиметра типа ВПЖ-2. Изучена кинетика образования гетерополисини при восстановлении раствора $GeMo_{10}$ аскорбатом кальция (избыток) с помощью ФЭК КФК-2 УХЛ 4,2. Зависимость оптической плотности от концентрации гетерополисиней подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера (λ=400 нм) в диапазоне концентраций $10^{-4}...10^{-3}$ моль/л $GeMo_{10}$. Спектр люминесценции соединения $GeMo_{10}$ в твердом состоянии записывали при облучении его УФ-излучением от ртутной лампы ДРШ-250 через светофильтр (УФС-2). Люминесцирующее вещество находилось под углом 45° по отношению к ходу лучей. Излучение лампы рассеивалось поверхностью образца и направлялось на входную щель универсального монохроматора (УМ-2). При вращении призменной системы на входную щель коллиматора последовательно попадали различные участки спектра, проецируемые на катод фотоэлектронного умножителя (ФЭУ-38) ток которого, через усилитель, подавался на потенциометр КСП-4. Структуры ГПС рассчитывались с использованием программы Hyper Chem 7.01 методом молекулярной механики MM+.

Противоопухолевое цитотоксическое действие ГПС исследовали *in vitro* по включению ^{3}H-тимидина злокачественными клетками карциномы Эрлиха через 24...48 ч инкубации в интервале концентраций от 1 мкг/мл до 1 мг/мл, а также по окраске трипановым синим.

Результаты и их обсуждение

В твердом состоянии ГПС представляют собой кристаллические мелкодисперсные вещества белого цвета. Количественное определение гравиметрическим методом компонентов синтезированных солей показало, что соотношение Ge:W или Mo составляет 1:10, количество внутрисферной воды равно 3, а кристаллизационной – 13–15 молекул.

При анализе ГПС методом изомолярных серий было установлено, что наибольшее количество осадка образовывалось при соотношении Sm^{3+}:ГПС равном 2:3, следовательно, формулы синтезированных ГПС соответствуют $Na_2[H_6GeMo_{10}O_{36}]$ и $Na_2[H_6GeW_{10}O_{36}]$. В растворах они образуют осадки с ионами таких щелочных металлов как K^+, Rb^+,Cs^+ и с ионами *d*- и *f*-металлов, например, Co^{2+}, Ni^{2+} и Ln^{3+}.

Полученные ГПС хорошо растворимы в воде, но малорастворимы в таких органических растворителях, как этиловый спирт, диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетонитрил, 1,4-диоксан, ацетилацетон (1...5 г/л) Достаточно хорошая растворимость синтезированных соединений наблюдается в этиленгликоле и ацетоне (50...60 г/л). С ацетоном водный раствор ГПС образует устойчивые сольваты, состав которых в данной работе не определяли, причем сольват декавольфрамогерманата представляет собой бесцветную, тяжелую, вязкую жидкость, которая не смешивается с исходным раствором; при высушивании этого сольвата образуется стеклообразная твердая масса.

Изучение термических свойств ГПС показало, что синтезированные соединения содержат ~13–15 молекул воды, удаление этой воды происходит при 103,6 °С. Температура разложения $Na_2[H_6GeMo_{10}O_{36}]$ составляет 470...480 °С.

УФ-спектры полученных ГПС сравнивали со спектрами исходных соединений, которые использовали для их синтеза. Результаты сравнения следующие:

1) Интенсивность полос поглощения ГПС намного превышает интенсивность тех же полос исходных соединений, кроме того, происходит незначительный сдвиг полос в длинноволновую область (батохромный сдвиг). Так, в спектре соединения $GeMo_{10}$ полоса с λ_{max}=260 нм сдвинута в длинноволновую область относительно аналогичной полосы спектра GeO_2 (λ_{max}=250 нм). Подобный сдвиг имеет место и для GeW_{10}, в спектре которого полоса поглощения (λ_{max}=235 нм) сдвигается относительно полосы поглощения исходного соединения Na_2WO_4 (λ_{max}= 220 нм).
2) Некоторые полосы спектров исходных соединений и ГПС совпадают. Например, в спектрах $GeMo_{10}$ и Na_2MoO_4 имеются две одинаковые полосы с λ_{max} 260 и 310 нм. Полоса (λ_{max}=250 нм), характерная для GeO_2, остается неизменной в спектре синтезированного соединения GeW_{10}, в отличие от $GeMo_{10}$.
3) Появляются новые полосы в спектрах ГПС, отсутствующие в исходных соединениях. Для $GeMo_{10}$ наблюдаются две полосы с λ_{max}=280 и 300 нм, а в спектре GeW_{10} имеются две характерные для этого соединения полосы с λ_{max}=280 и 325 нм. Аналогично [12] наблюдаются две полосы в спектре CeW_{10} в диапазоне длин волн 223...330 нм.

Для подтверждения структуры полученных ГПС ИК-спектры этих соединений сопоставляли со спектром $Na_6[H_2CeW_{10}O_{36}]$ (CeW_{10}) такого же состава [8]. В таблице приведены данные ИК-спектров $GeMo_{10}$, GeW_{10} и CeW_{10}.

Как видно из таблицы, наблюдается аналогия полос валентных (ν) и деформационных (δ) колебаний, что позволяет утверждать о сходстве структур $GeMo_{10}$, GeW_{10} и CeW_{10}.

Поскольку синтезированные ГПС имеют полимерную структуру, свойства их водных растворов должны подчиняться законам, справедливым для растворов полимеров. Проведенные вискозиметрические исследования растворов ГПС показывают, что зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ от концентрации ГПС (г/дл) не подчиняется уравнению Хаггинса, а носит нелинейный характер (рис. 1). Для описания полученной зависимости было использовано уравнение нелинейной экстра-

поляции, выведенное эмпирическим путем для растворов полимеров, предложенное в [13]:

$$\eta_{уд}/c=a+b_1\exp(-d_1c)+b_2\exp(-d_2c),$$

где $\eta_{уд}=\dfrac{\eta_{раствора}-\eta_{растворителя}}{\eta_{растворителя}}$; коэффициенты a, b_1, d_2 представляют собой некие параметры слабых взаимодействий компонентов рассматриваемой системы; коэффициенты d_1, d_2 коррелируют с величинами, обратными акцепторным и донорным числам, соответственно.

Таблица. *Сравнение частот ИК-спектров и отнесение полос в спектрах декамолибдо-, декавольфрамогерманатов и декавольфрамоцерата (IV) натрия, ν, см$^{-1}$*

$GeMo_{10}$	GeW_{10}	CeW_{10} [8]	Отнесение полос
940	950	950	ν(Z*=O)
900	900	892	ν(Z-O-X**)
850	850	835	ν(Z-O-Z)
780	770	740	–
620	720	720	ν(Z-O-Z)
480	530	535	–
420	430	418	δ(Z=O); δ(Z-O-Z); δ(Z-O-X)
340	390	360	

**Z – Mo, W; **X – Ce, Ge*

Рассчитанная энергия гидратации Гиббса по данным вискозиметрии составила 3,79 кДж·моль$^{-1}$ для $GeMo_{10}$, а для GeW_{10} – 1,56 кДж·моль$^{-1}$. Небольшие положительные значения энергии Гиббса указывают на слабые взаимодействия ГПС с молекулами воды, поэтому они имеют большую склонность к образованию сложных, объемных, полимерных структур и отличаются высоким значением характеристической вязкости.

На рис. 2 представлена зависимость оптической плотности от времени при образовании гетерополисини при восстановлении $GeMo_{10}$ аскорбатом кальция. Методом математического моделирования подобрано оптимальное уравнение, описывающее данный процесс:

$$D=a-b\cdot e^{-k_1\tau}-c\cdot e^{-k_2\tau}, \qquad (1)$$

где D – оптическая плотность раствора гетерополисини; a, b, k_1, k_2, c – параметры модели. Данное уравнение сходно с уравнением параллельной реакции первого порядка. Для определения порядка реакции восстановление $GeMo_{10}$ аскорбатом кальция проводили при различных начальных концентрациях исходного раствора ГПС. Период полупревращения при этом не изменялся, что подтверждает первый порядок реакции.

Образование гетерополисини происходит из нескольких различных структур ГПС (изомеров), т.к. уравнение модели процесса образования сини содержит две константы скорости k_1 и k_2. Схему процесса можно представить двумя независимыми химическими реакциями:

$$C_{i_1}\xrightarrow{k_1}C_{s_1} \quad и \quad C_{i_2}\xrightarrow{k_2}C_{s_2},$$

где C_{i_1} и C_{i_2} – концентрации изомеров ГПС; C_{s_1} и C_{s_2} – концентрации синей, образованных из соответствующих изомеров.

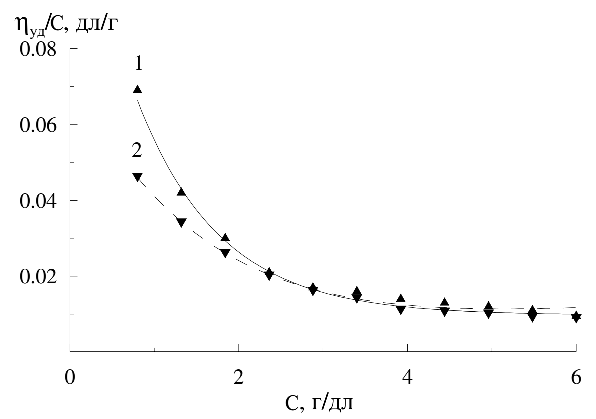


Рис. 1. *Зависимость приведенной вязкости от концентрации ГПС: 1) $GeMo_{10}$; 2) GeW_{10}*

Приведенные реакции описываются дифференциальными уравнениями:

$$\frac{dC_{s_1}}{d\tau}=k_1\{C^o_{i_1}-C_{s_1}\},$$

$$\frac{dC_{s_2}}{d\tau}=k_2\{C^o_{i_2}-C_{s_2}\},$$

при следующих начальных условиях:

$$C^o_{s_1}=0,\quad C^o_{s_2}=0,\quad C_{i_1}=C^o_{i_1},\quad C_{i_2}=C^o_{i_2}.$$

Интегралы этих уравнений имеет следующий вид:

$$C_{s_1}=C^o_{i_1}-\mathrm{const}_1\cdot\exp(-k_1\tau),$$

$$C_{s_2}=C^o_{i_2}-\mathrm{const}_2\cdot\exp(-k_2\tau),$$

с учетом начальных условий:

$$C_{s_1}=C^o_{i_1}-C^o_{i_1}\cdot\exp(-k_1\tau), \qquad (2)$$

$$C_{s_2}=C^o_{i_2}-C^o_{i_2}\cdot\exp(-k_2\tau). \qquad (3)$$

Так как полученные в результате восстановления различных изомеров ГПС, гетерополисини оптически неразличимы, то ур. (2) и (3) можно суммировать. Общее уравнение имеет следующий вид:

$$C_s=C^o_{гпс}-C^o_{i_1}\cdot\exp(-k_1\tau)-C^o_{i_2}\cdot\exp(-k_2\tau),$$

где $C^o_{гпс}=C^o_{i_1}+C^o_{i_2}$ – начальная концентрация ГПС.

Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации поглощающего вещества (гетерополисини), поэтому можно записать уравнение изменения оптической плотности гетерополисини от времени (модель):

$$D=D^\infty-D^\infty_{s_1}\cdot\exp(-k_1\cdot t)-D^\infty_{s_2}\cdot\exp(-k_2\cdot t), \qquad (4)$$

где D – результирующая оптическая плотность; D^∞ – оптическая плотность раствора гетерополисини при $t\to\infty$; $D^\infty_{s_1}$ и $D^\infty_{s_2}$ – предельные оптические плотности гетерополисиней изомеров 1 и 2; k_1 и k_2 – константы скоростей реакции образования гете-

рополисиней из изомеров ГПС 1 и 2, c^{-1}. Ур. (4) аналогично уравнению модели процесса образования гетерополисиней (1).

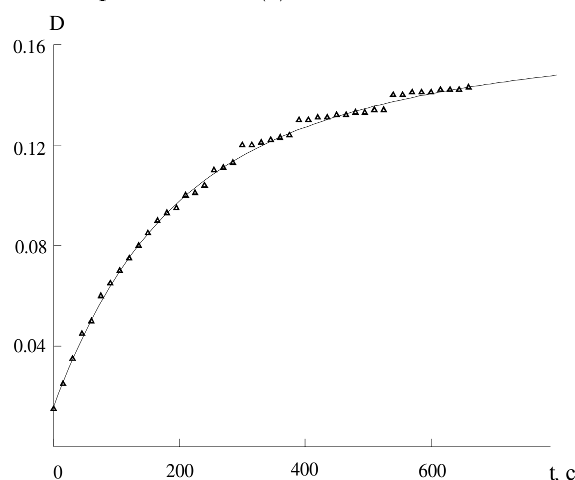


Рис. 2. *Зависимость оптической плотности гетерополисини от времени восстановления $GeMo_{10}$ аскорбатом кальция (λ=400 нм). ▲ – экспериментальные данные; сплошная линия – расчет по ур. (4)*

Расчет по ур. (4) показал, что $D^{\infty} > D^{\infty}_{s_1} + D^{\infty}_{s_2}$, следовательно, можно предположить, что существуют третий изомер ГПС, скорость восстановления которого низкая. Рассчитанные константы скоростей образования гетерополисини изомеров 1 и 2 составили $k_1=6{,}5\cdot10^{-3}$ c^{-1} и $k_2=1{,}56\cdot10^{-3}$ c^{-1}. Соотношение трех изомеров ГПС составило 5,75:3,67:1. В отличие от декамолибдогерманата, декавольфрамогерманат аскорбатом кальция не восстанавливается.

Спектр люминесценции $GeMo_{10}$ (рис. 3) показывает, что данное ГПС является люминофором, излучающим красный свет в области спектра 680...800 нм. Других заметных полос в видимой области не наблюдается. В литературе есть сведения о люминесценции соединений германия [11].

Для расчета структуры $GeMo_{10}$ методом молекулярной механики ММ+ была выбрана исходная структура CeW_{10} [6], в которой W^{6+} был заменен на Mo^{6+}, а Ce^{4+} на Ge^{4+} и добавлено 6 ионов водорода и два иона натрия. Геометрическую оптимизацию проводили оптимизационным методом Полака-Рибьера [14]. Рассчитанная модель представлена на рис. 4. Ион $[H_6GeMo_{10}O_{36}]^{2-}$ представляет собой ядро, состоящее из иона Ge^{4+} и двух тетрадентатных лигандов $(H_3Mo_5O_{18})^{3-}$. Очевидно, изомеры, наблюдаемые при восстановлении данного ГПС, могут представлять собой соединения, в которых атомы водорода присоединены к различным атомам кислорода. В рассчитанной структуре атомы водорода присоединены к двум экваториальным атомам кислорода, находящимся в транс-положении, но возможны случаи, когда атомы водорода могут располагаться в цис-положении или располагаться в верхнем и нижнем октаэдрах.

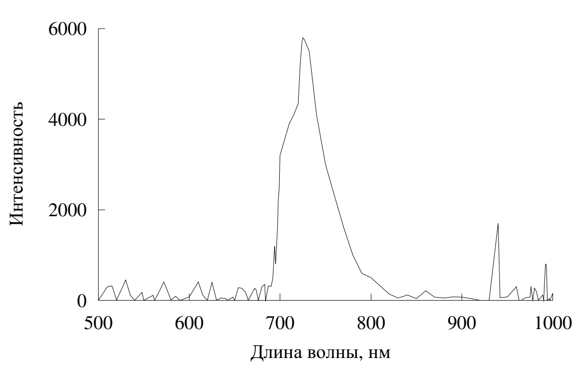


Рис. 3. *Спектр люминесценции декамолибдогерманата натрия*

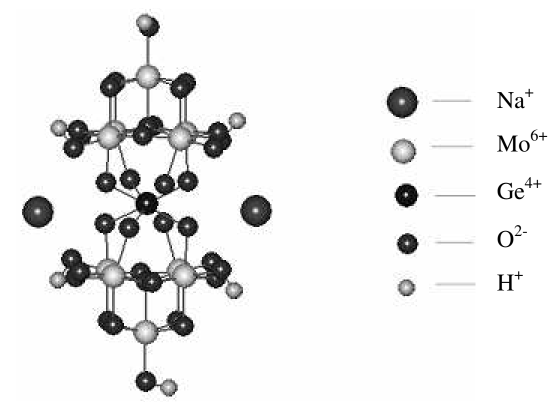


Рис. 4. *Структура $Na_2[H_6GeMo_{10}O_{36}]$*

Исследования показали, что $Na_2[H_6GeMo_{10}O_{36}]$ обладает выраженным антибластическим действием на клетки-мишени (процент гибели опухолевых клеток составлял 38...70 % в зависимости от дозы), т.е. ГПС обладает противоопухолевым механизмом действия.

Выводы

1. Синтезированы новые соединения декамолибдо- и декавольфрамо-германатов натрия. Определен их состав, структура, некоторые физико-химические свойства (растворимость в различных растворителях, термические свойства и др.)
2. Методом вискозиметрии показано, что молекулы ГПС слабо взаимодействуют с молекулами воды и склонны к полимеризации.
3. Доказана возможность существования трех изомеров $GeMo_{10}$ с помощью кинетического анализа реакции образования гетерополисини.
4. Методом молекулярной механики рассчитана оптимальная структура $GeMo_{10}$, которая сходна со структурой CeW_{10}. Оптимизировано расположение ионов водорода и натрия.
5. Показано, что $GeMo_{10}$ можно использовать в качестве люминофора, излучающего красный свет, а также при разработке новых противоопухолевых препаратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pope M.T., Müller A. Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1991. – V. 30. – P. 34–48.
2. Поп М.С. Гетерополи- и изополиметаллаты. – Новосибирск: Наука, 1990. – 232 с.
3. Максимов Г.М. Достижения в области синтеза полиоксометаллатов и изучение гетерополикислот // Успехи химии. – 1995. – Т. 64. – № 5. – С. 480–493.
4. Добрынина Н.А. Изополи- и гетерополисоединения // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т. 47. – № 4. – С. 577–587.
5. Картмелл Э., Фоулс Г.В.А. Валентность и строение молекул. – М.: Химия, 1979. – С. 272.
6. Fedotov M.A., Samokhvalova E.P., Kazansky L.P. ^{17}O and ^{183}W NMR diamagnetic and paramagnetic shifts in heterodecatungstates $XW_{10}O_{36}^{n-}$ (X=Ln, Th, U) in aqueous solitions // Polyhedron. – 1996. – V. 15. – № 19. – P. 3341–3351.
7. Shiozaki R., Inagaki A., Ozaki A., Kominami H., Yamaguchi S., Ichihara J., Kera Y. Catalytic behavior of series of lanthanide decatungstates [Ln(III)$W_{10}O_{36}^{9-}$; Ln:La-Yb] for H_2O_2 – oxidations of alcohols and olefins. Some chemical effects of the 4^{fn} – electron in the lanthanide(III) ion on the catalyses // J. Alloys Compounds. –1997. – V. 261. – P. 132–139.
8. Казанский Л.П., Голубев А.М., Бабурина И.И., Торченкова Е.А., Спицын В.И. Колебательные спектры гетерополианионов $XW_{10}O_{36}^{n-}$ // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1978. – № 10. – С. 2215–2219.
9. Коленкова М.А., Крейн О.Е. Металлургия рассеянных и легких редких металлов. – М.: Металлургия, 1977. – С. 12.
10. Казиев Г.З., Дутов А.А., Ольгин К.С., Бельский В.К., Заводник В.Е., Эрнандес-Пэрес Т., Канаев А.А. Синтез и рентгеноструктурное исследование декамолибденодикобальтата(III) калия // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 49. – № 5. – С. 743–750.
11. Химия и технология редких и рассеянных элементов // Под ред. К.А. Большакова. – М.: Высшая школа, 1976. – Ч. 2. – С. 166, 174; Ч. 3. – С. 176, 233, 170, 171, 228.
12. Загребин П.А., Борзенко М.И., Васильев С.Ю., Цирлина Г.А. Кинетика электровосстановления центрального иона в церий(IV)-декавольфрамате // Электрохимия. – 2004. – Т. 40. – № 5. – С. 565–575.
13. Сафронов С.М., Березина Е.М., Терентьева Г.А., Чернов Е.Б., Филимошкин А.Г. Нелинейная экстраполяция концентрационных зависимостей приведенной вязкости и структура растворов полимеров // Высокомолекулярные соединения. – 2001. – сер. Б. – Т. 43. – № 4. – С. 751–754.
14. Романова Т.А., Краснов П.О., Качин С.В., Аврамов П.В. Теория и практика компьютерного моделирования нанообъектов. – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2002. – 223 с.

УДК 544.3:622.331